

FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDING

Patent number: JP2002128969
Publication date: 2002-05-09
Inventor: HAYASHI HIDEO; MASUDA TAKESHI
Applicant: CALP CORP.; SHIKOKU CHEM
Classification:
- international: C08L23/10; C08K3/22; C08K3/26; B29C45/00;
C08K3/32; C08K5/3492; C08L23/04; C08J5/00;
C08K3/00; C08L27/18; C08L75/04; B29K23/00;
B29L31/00
- european:
Application number: JP20000325228 20001025
Priority number(s): JP20000325228 20001025

Abstract of JP2002128969

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retardant resin composition excellent in flame-retardant property, acid resistance, and dispersion of a flame retardant, and a molding therefrom.

SOLUTION: This flame retardant resin composition comprises 23-78.8 wt.% polypropylene resin (A), 5-25 wt.% polyethylene and/or an olefinic synthetic rubber (B), 12-30 wt.% ammonium polyphosphate (C), 4-12 wt.% in total (D) of an amine salt (D1) formed by reacting an amine compound containing at least a nitrogen atom and at least a kind of acid selected from the group consisting of phosphoric acid, pyrophosphoric acid, condensed phosphoric acid, and cyanuric acid, and a reaction product (D2) of tris-(2-hydroxyethyl) isocyanurate and an isocyanate compound, wherein (D1):(D2)=0:100-80:20 (by weight), 1-5 wt.% metal compound (E), and 0.1-5 wt.% isocyanuric acid (F), and this molded product is prepared by molding the composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-128969

(P2002-128969A)

(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 L 23/10 | | C 0 8 L 23/10 | 4 F 0 7 1 |
| B 2 9 C 45/00 | | B 2 9 C 45/00 | 4 F 2 0 6 |
| C 0 8 J 5/00 | C E S | C 0 8 J 5/00 | C E S 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | |
| 3/22 | | 3/22 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く | | | |

(21)出願番号 特願2000-325228(P2000-325228)

(22)出願日 平成12年10月25日(2000.10.25)

(71)出願人 000104364

カルプ工業株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地277

(71)出願人 000180302

四国化成工業株式会社

香川県丸亀市土器町東八丁目537番地1

(72)発明者 林 日出夫

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地

(72)発明者 増田 武

香川県丸亀市城東町2丁目12-22

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物及びその成形品

(57)【要約】

【課題】 難燃性、耐酸性及び難燃剤の分散性に優れた難燃性樹脂組成物及びその成形品を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリプロピレン系樹脂23~78.8重量%、(B) ポリエチレン及び/又はオレフィン系合成ゴム5~25重量%、(C) ポリリン酸アンモニウム12~30重量%、(D) (D1) 窒素原子を少なくとも1つ含有するアミン化合物と、リン酸、ピロリン酸、縮合リン酸及びシアヌール酸の中から選ばれる少なくとも一種の酸とが反応して生成するアミン塩と、(D2) トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートとイソシアネート化合物との反応体が合計で4~12重量%、かつ(D1):(D2)=0:100~80:20(重量比)、(E) 金属化合物0.1~5重量%、及び(F) イソシアヌール酸0.1~5重量%からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物、及び該組成物を成形してなる成形品である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリプロピレン系樹脂 23～78.8 重量%、(B) ポリエチレン及び／又はオレフィン系合成ゴム 5～25 重量%、(C) ポリリン酸アンモニウム 12～30 重量%、(D) (D1) 窒素原子を少なくとも 1 つ含有するアミン化合物と、リン酸、ピロリン酸、縮合リン酸及びシアヌール酸の中から選ばれる少なくとも一種の酸とが反応して生成するアミン塩と、(D2) トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートとイソシアネート化合物との反応体が合計で 4～12 重量%、かつ (D1) : (D2) = 0 : 100～80 : 20 (重量比)、(E) 金属化合物 0.1～5 重量%、及び (F) イソシアヌール酸 0.1～5 重量%からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 成分 (B) のポリエチレンが高密度ポリエチレンである請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 成分 (D1) が、縮合リン酸メラミン又はメラミンシアヌレートである請求項 1 又は 2 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 成分 (D2) のイソシアネート化合物が、トリレンジイソシアネート及びオクタデシルイソシアネートであり、成分 (D2) のトリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートとトリレンジイソシアネートとのモル比が 2.0 : 1.0～1.0 : 2.0 であり、オクタデシルイソシアネートがこれらに対して 0.001～30 重量%である反応体である請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 成分 (D2) のイソシアネート化合物が、トリレンジイソシアネートであり、成分 (D2) のトリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートとトリレンジイソシアネートとのモル比が 2.0 : 1.0～1.0 : 2.0 である反応体である請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】 成分 (D) において、(D1) : (D2) = 20 : 80～80 : 20 である請求項 1～5 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 7】 成分 (E) が、酸化マグネシウム又はハイドロタルサイトである請求項 1～6 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物 100 重量部に対し、さらに、(G) ポリテトラフルオロエチレン 0.01～3 重量部を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載された難燃性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形品。

【請求項 10】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載された難燃性樹脂組成物を成形してなり、ヒンジ部を有することを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性樹脂組成物及びその成形品に関し、詳しくは射出成形品、押出し成形品、さらにはヒンジ部を有する射出成形品の成形にも有用であり、例えば家電製品、OA製品、自動車分野等の難燃性を必要とする外装材料(ハウジング等)、内部部品(コネクタ、基板ホルダー、偏向ヨーク等)、電線の被覆材、耐酸性の要求される部品の成形に有用な難燃性樹脂組成物及びその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の合成樹脂は、その優れた特性を生かし、成形材料として広範な分野で使用されている。しかし、これらは可燃性であるため、工業材料として使用するには火災に対する安全性、すなわち難燃性を要求される場合が多い。熱可塑性樹脂の難燃化の一般的な方法は、難燃剤を配合することである。難燃剤としては、デカブロモジフェニルオキシドに代表されるハロゲン系難燃剤が広く用いられている。しかし、配合樹脂が燃焼時又は強熱にさらされた場合、有害なガスや煙が発生する問題や、成形加工機械の腐食現象の懸念が指摘されている。さらに、ハロゲン系難燃剤が含まれると、耐光性が低下するという問題がある。

【0003】ハロゲン系難燃剤の上記欠点を改善するために、ノンハロゲン系難燃剤を使用することが提案されている。例えば、特開昭53-92855号公報及び特開昭54-29350号公報には、難燃剤として水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機水和物を配合した難燃性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、高度の難燃性を付与するには多量の無機水和物を添加しなければならず、多量の無機水和物が添加された組成物は、加工性、機械的性質等が不十分で、成形品の外観も悪くなるという問題点がある。また、特開昭60-36542号公報には、ポリリン酸アンモニウムに多価アルコールを併用した難燃性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この組成物は難燃性は充分であるが、耐熱性が悪いため、成形機中で滞留焼けや発泡が起こり、このため成形品の外観が悪くなるという問題点がある。また、多価アルコールが水溶性であることにより、成形品表面にブリードアウトが発生するという問題点がある。

【0004】このような加工性、機械的性質、成形品外観、難燃剤のブリード現象といった問題を解決した難燃性樹脂組成物が特開平8-183876号公報に開示されている。この難燃性樹脂組成物は、①熱可塑性重合体、②メラミン架橋構造を有する被覆層でポリリン酸アンモニウムを被覆してなる水不溶性ポリリン酸アンモニウム粒子、③含窒素有機化合物及び④周期律表Ⅱ族～Ⅳ族に属する元素の酸素含有固体化合物からなる組成物で

あり、その実施例として、①ポリプロピレン、②高密度ポリエチレン、③オレフィン系合成ゴム、④水不溶性ポリリン酸アンモニウム粒子、⑤ポリー２ーピペラジニレンー４ーモルホリノー１，３，５ートリアジン（含窒素有機化合物）及び⑥酸化マグネシウムからなる難燃性樹脂組成物が示されている。また、含窒素有機化合物としてシアヌル酸クロリドとエチレンジアミンとの反応生成物を用いた実施例も示されている。この難燃性樹脂組成物は、難燃性（UL 94 垂直燃焼試験）が、厚さ1.2 mmにおいてV-0であるという良好な難燃性を示し、上記問題点をほぼ解決している。しかしながら、ポリー２ーピペラジニレンー４ーモルホリノー１，３，５ートリアジン、及びシアヌル酸クロリドとエチレンジアミンの反応生成物を使用しているため、この難燃性樹脂組成物は、酸性雰囲気（例えば30重量%硫酸水溶液を用いて70℃において7日間処理）では、重量減少が大きく、耐酸性が要求される用途には使用困難であるという問題がある。

【0005】一方、特開平6-172663号公報には、①ポリプロピレン、②ポリリン酸アンモニウム及び③トリス（２ーヒドロキシエチル）イソシアヌレートとテレフタル酸との反応体（エステル結合）からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。この組成物は、難燃性（UL 94 垂直燃焼試験）が、厚さ1.6 mmにおいてV-0であるという良好な難燃性を有し、また耐水性が良好である。さらに、酸性雰囲気（例えば30重量%硫酸水溶液を用いて70℃において7日間処理）では、重量減少が小さく、耐酸性が良好である。しかしながら、難燃剤の分散性が悪いため、成形品表面の外観が悪く、その結果、機械的性質（強度、衝撃強度、ヒンジ特性等）が悪いという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、①厚さ0.8～1.2 mmにおけるUL 94 垂直燃焼試験で、V-0という良好な難燃性を有し、②30重量%硫酸水溶液を用いて70℃において7日間処理しても重量変化が1.5%以下であるという良好な耐酸性を有し、③難燃剤の分散性が向上し、衝撃強度やヒンジ特性などが改良されるという優れた特性を有する成形品を得ることができる難燃性樹脂組成物及びその成形品を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン及び／又はオレフィン系合成ゴム及びポリリン酸アンモニウムに、①窒素原子を少なくとも1つ含有するアミン化合物と、リン酸、ピロリン酸、縮合リン酸及びシアヌル酸の中から選ばれる少なくとも一種の酸とが反応して生成するアミン塩と、②トリス（２ーヒドロキシエチル）イソシアヌレートとイ

ソシアネート化合物との反応体を特定の比率で配合し、さらに金属化合物及びイソシアヌル酸を特定量配合することにより、上記目的を達成し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、（A）ポリプロピレン系樹脂23～78.8重量%、（B）ポリエチレン及び／又はオレフィン系合成ゴム5～25重量%、（C）ポリリン酸アンモニウム12～30重量%、（D）（D1）窒素原子を少なくとも1つ含有するアミン化合物と、リン酸、ピロリン酸、縮合リン酸及びシアヌル酸の中から選ばれる少なくとも一種の酸とが反応して生成するアミン塩と、

（D2）トリス（２ーヒドロキシエチル）イソシアヌレートとイソシアネート化合物との反応体が合計で4～12重量%、かつ（D1）：（D2）＝0：100～80：20（重量比）、（E）金属化合物0.1～5重量%、及び（F）イソシアヌル酸0.1～5重量%からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物並びにこの組成物を成形してなる成形品を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】（A）成分のポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン）、プロピレンを主成分とする共重合体が挙げられる。この共重合体としては、例えば、プロピレン／ α -オレフィン共重合体が挙げられ、 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ブテン、1-ペンテン等が挙げられる。本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂としては、上記ポリプロピレン系樹脂の混合物であってもよい。本発明においては、ポリプロピレン単独重合体又はポリエチレン／プロピレンブロック共重合体が特に好ましい。ポリプロピレン系樹脂の配合量は、組成物中23～78.8重量%であるが、30～72.6重量%が好ましく、特に好ましくは38～66.4重量%である。

【0009】（B）成分のポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレン等が挙げられる。この中で、成形品の物性低下抑制、難燃剤〔（D2）成分〕の分散性向上、及び高度の難燃性を維持するためには、高密度ポリエチレンを使用することが好ましい。また、（B）成分のオレフィン系合成ゴムとしては、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-1-ブテンゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム等が挙げられる。この中で、成形品の耐衝撃性の向上、難燃剤の分散性（D2成分）向上及び高度の難燃性を維持するためには、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムを使用することが好ましい。（B）成分としては、ポリエチレンとオレフィン系合成ゴムとを混合して用いてもよく、どちらか一方を用いてもよい。

【0010】（B）成分のポリエチレン及び／又はオレ

フィン系合成ゴムの配合量は、組成物中 5～25 重量% であるが、好ましくは 7～23 重量%、特に好ましくは 10～20 重量% である。(B) 成分の配合量が 5 重量% 未満では、①UL94 垂直燃焼試験で、1.2mmV-0 の難燃性を達成することができない、②難燃剤〔(D2) 成分〕の分散性が低下する、例えば組成物を 200mm×200mm×0.01mm のフィルムに成形したときに、目視で確認可能な大きさの凝集物の個数が多く

(約 10 個以上) となり、難燃剤〔(D2) 成分〕の分散性が低下するという不都合が生じる。その結果、成形品の機械的強度、衝撃強度及びヒンジ特性が低下する。また、(B) 成分の配合量が 25 重量% を超えると、①UL94 垂直燃焼試験で、1.2mmV-0 の難燃性を達成することができない、②難燃剤〔(D2) 成分〕の分散性が低下し、機械的強度、衝撃強度及びヒンジ特性が低下するという不都合が生じる。

【0011】(C) 成分のポリリン酸アンモニウムとしては、市販品の例として、AP-422 (クラリアント社製)、AP-700 (クラリアント社製)、フォスチェク (Phos-chek) -P/30 (モンサント社製)、フォスチェク (Phos-chek) -P/40 (モンサント社製)、スミセーフ P (住友化学工業株式会社製)、テラージュ (TERRAJU) -S10 (チッソ株式会社製)、テラージュ (TERRAJU) -S20 (チッソ株式会社製) などが挙げられる。

【0012】また、該ポリリン酸アンモニウムは加水分解を受けやすいため、該ポリリン酸アンモニウムを熱硬化性樹脂でマイクロカプセル化したものや、メラミンモノマーや他の含窒素有機化合物で被覆等の処理を行ったもの、界面活性剤やシリコン化合物で処理を行ったもの、ポリリン酸アンモニウムを製造する過程でメラミン等を添加し難溶化したものなど、ポリリン酸アンモニウムが主成分である化合物全てを使用できる。例えば、熱硬化性樹脂でマイクロカプセル化したポリリン酸アンモニウムは、被覆する樹脂としてエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などの樹脂を単独または併用し、界面重合法、in-situ 重合法、液中硬化法、相分離法、液中乾燥法、融解分散冷却法、スプレードライイング法、粉床法などの公知の方法によりカプセル化して得ることができる。このように加水分解性を低減したポリリン酸アンモニウムの市販品としては、AP-462 (クラリアント社製)、スミセーフ PM (住友化学工業株式会社製)、テラージュ (TERRAJU) -C60 (チッソ株式会社製)、テラージュ (TERRAJU) -C70 (チッソ株式会社製)、テラージュ (TERRAJU) -C80 (チッソ株式会社製) などが挙げられる。この中で、テラージュ (TERRAJU) -C60 (チッソ株式会社製) 及びテラージュ (TERRAJU) -C70 (チッソ株式会社製) が、耐酸性の点から特に好ましい。ポリリン酸アンモニ

ウムの配合量は、組成物中 12～30 重量% であるが、好ましくは 15～28 重量%、特に好ましくは 17～26 重量% である。ポリリン酸アンモニウムの配合量が 12 重量% 未満では、UL94 垂直燃焼試験で、1.2mmV-0 の難燃性を達成することができない。また、ポリリン酸アンモニウムの配合量が 30 重量% を超えると、①UL94 垂直燃焼試験で、1.2mmV-0 の難燃性を達成することができない、②配合量が多いために、機械的強度、衝撃強度及びヒンジ特性が低下し、またコスト高となるという不都合が生じる。

【0013】(D) 成分のうち (D1) 成分のアミン塩としては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、尿素、N, N'-ジメチル尿素、チオ尿素、イソシアヌール酸、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ヒダントイン、ヘキサヒドロピリミジン-2-オン、パラバン酸、バルビツル酸、アンメルリン、メロン、メラム、グアナゾール、グアナジン、グアニジン、エチレンイミン、ピロリジン、2-ピロリドン、3-ピロリドン、ピペリジン、モルホリン、チオモルホリン、 α -ピペリドン、 β -ピペリドン、 γ -ピペリドン、ピペラジン、4-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 3, 5, 6-テトラメチルピペラジン、2-エチルピペラジン、2, 5-ジエチルピペラジン、メラミン、グアニジン、メチルグアニジン、エチルグアニジン、ベンゾグアニジン、ベンジルグアニジン、ジシアンジアミド、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノ-6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-チオモルホリノ-1, 3, 5-トリアジンなどのリン酸塩、ピロリン酸塩、縮合リン酸塩〔ここで、縮合リン酸とは、リン酸が 3 分子以上縮合したポリリン酸 (三リン酸、四リン酸、それ以上のリン酸の縮合体、これらの混合物であってもよい。また、線状が主であるが、分岐状構造及び環状構造を含んでもよい。)〕、又はシアヌール酸塩などが挙げられる。これらは単独又は混合して使用することができる。

【0014】これらの中でも、好ましくはメラミン、メチルグアニジン、ベンゾグアニジン、2, 4-ジアミノ-6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン、1, 2-ジアミノエタン、1, 6-ジアミノヘキサン、エチレン尿素、グアニジン、グアニジンなどのリン酸塩、ピロリン酸塩、縮合リン酸塩又はシアヌール酸塩であり、特に好ましくはメラミンの縮合リン酸塩及びメラミンのシアヌール酸塩である。これらのアミン塩は、特公平 6-8308 号公報、米国特許 4599375 号等に記載の公知の方法で合成することができる。

【0015】(D) 成分のうち (D2) 成分のトリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートとイソシア

ネット化合物との反応体は、詳しくはトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートと、ジイソシアネート化合物及びオクタデシルイソシアネートとの反応体、或いはトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートとジイソシアネート化合物との反応体である。ジイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートフェニレン等のベンゼン核を有するジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等のナフタレン核を有するジイソシアネート、ジイソシアネート-4, 4'-ジフェニルメタン等の多核ジイソシアネート、ジイソシアネートヘキサメチレン等の脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、或いは2種もしくはそれ以上混合して用いてもよい。この中で好ましくはトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及び1, 5-ナフタレンジイソシアネートであり、特に好ましくはトリレンジイソシアネートである。

【0016】トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートと、ジイソシアネート化合物又はオクタデシルイソシアネートとを反応させる場合、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートとジイソシアネート化合物の使用量は、モル比で2.0:1.0~1.0:2.0、好ましくは1.5:1.0~1.0:1.5であり、オクタデシルイソシアネートは、これらに対して、0.001~30重量%、好ましくは0.01~2重量%加えて反応させるのが好ましい。トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートとジイソシアネート化合物のモル比が上記範囲外では、生成する反応体の耐水性が低下したり、耐熱性が低下する恐れがある。オクタデシルイソシアネートを加えて反応させることにより、ポリプロピレン系樹脂との混和性が増し、より分散しやすくなる。ただし、オクタデシルイソシアネート配合量が30重量%を超えると、難燃性が低下し、1.2mmV-0を達成することができなくなる。反応は、温度60~140℃、好ましくは80~110℃の範囲において、1~5時間加熱することにより行うことができる。反応温度が60℃より低い場合は、反応が進まず、140℃を超える場合は、ゲル化が起こり、目的とする粉末状反応体の収量が少なくなる恐れがある。

【0017】上記反応は溶媒中で行われ、代表的な反応溶媒としては、ジクロロエタン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサンなどが挙げられる。反応に際しては、必要に応じて、反応触媒を用いてもよく、反応触媒としては、ジブチルスズラウレート等のスズ化合物、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合

物、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸マンガン等の有機金属系化合物等が挙げられる。(D)成分の配合量は、(D1)成分と(D2)成分の合計で、組成物中4~12重量%、好ましくは5~11重量%、特に好ましくは6~10重量%である。(D)成分の配合量が4重量%未満では、UL94垂直燃焼試験で、1.2mmV-0の難燃性を達成することができない。また、(D)成分の配合量が12重量%を超えると、①UL94垂直燃焼試験で、1.2mmV-0の難燃性を達成することができない、②配合量が多いために、(D2)成分の分散性が不良となり、機械的強度、衝撃強度及びヒンジ特性が低下し、またコスト高となるという不都合が生じる。(D1)成分と(D2)成分の重量比は、(D1)/(D2)=0/100~80/20、好ましくは0/100~75/25、特に好ましくは0/100~70/30である。この重量比範囲外では、UL94垂直燃焼試験で、1.2mmV-0の難燃性を達成することができない。また、組成物の製造時や成形加工時における熱変色を防止するために、(D1)/(D2)=20/80~80/20であることがより好ましい。この範囲では、組成物の製造時及び成形加工時に熱変色性が小さく、成形品のYI(黄色度)を20以下とすることができる。

【0018】(E)成分の金属化合物としては、フェロセン、ジメチルグリオキシム銅、アセチルアセトン銅、ヒドロキシキノリン-ニッケル、ジメチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、メルカプトベンゾチアゾール亜鉛、サリチルアルデヒド亜鉛などの有機金属錯体、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウムマグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化バリウムなどの金属水酸化物、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガ、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウムマグネシウム、ホウ酸マンガン、ホウ酸亜鉛などのホウ酸金属塩、ハイドロタルサイト、カオリナイト、セリサイト、パイロフィライト、ペントナイト、タルク、モリブデン酸カルシウム亜鉛(SHERWIN WILLIAMS社 KEMGARD911A)、塩基性モリブデン酸亜鉛(SHERWIN WILLIAMS社 KEMGARD911B、KEMGARD911C)が挙げられる。これらは単独又は混合して使用することができる。

【0019】金属化合物の配合量は、組成物中0.1~5重量%、好ましくは0.2~4重量%、特に好ましくは0.3~3重量%である。金属化合物の配合量が0.1重量%未満では、UL94垂直燃焼試験で、1.2mmV-0の難燃性を達成することができない。また、金属化合物の配合量が5重量%を超えると、①UL94垂直燃焼試験で、1.2mmV-0の難燃性を達成することができない、②配合量が多いために、機械的強度、衝撃強度及び

ヒンジ特性が低下し、またコスト高となるという不都合が生じる。

【0020】本発明においては、(F)成分のイソシアヌル酸を配合することによって、燃焼時におけるドリッ プ防止効果を高め、1.2mm V-0が達成される。この場合、組成物に対して、0.1～5重量%、好ましくは0.2～4重量%、特に好ましくは0.3～3重量%である。イソシアヌル酸の配合量が0.1重量%未満では、UL94 垂直燃焼試験で、1.2mm V-0の難燃性を達成することができない。イソシアヌル酸の配合量が5重量%を超えると、①UL94 垂直燃焼試験で、1.2mm V-0の難燃性を達成することができない、②水溶性のイソシアヌル酸の配合量が多いために、成形品表面からイソシアヌル酸がブリードし、外観が悪くなるという不都合が生じる。

【0021】本発明においては、上記成分からなる難燃性樹脂組成物に、さらに(G)成分として、該組成物100重量部に対し、0.01～3重量部のポリテトラフルオロエチレンを添加することが好ましい。ドイツ連邦環境庁主導の環境団体ブルーエンジェル及び北欧5ヶ国主導の環境団体ノルディックスワンは、ノンハロゲン難燃樹脂に、ドリッ プ防止剤としてハロゲン化合物のポリテトラフルオロエチレンを、0.5重量%まで添加することを認めている。従って、ドリッ プ防止剤としてポリテトラフルオロエチレンを本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物に添加することがより好ましい。驚くべきことに、本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物にポリテトラフルオロエチレンを適量添加すると、ドリッ プ防止効果だけでなく、さらに難燃性が向上し、厚さ0.8mmの成形品においてV-0が達成される。

【0022】ポリテトラフルオロエチレンは、単独、分散剤で希釈したもの、或いは化学的に変性したもの(共重合、グラフト共重合など)が好適に使用できる。この中で、分散剤で希釈したもの、又は化学的に変性したものが特に好ましい。ポリテトラフルオロエチレンの配合量(分散剤で希釈したもの又は化学的に変性したものは、分散剤又は変性物を除いた量)は、本発明の組成物100重量部に対して、0.01～3重量部、好ましくは0.02～0.5重量部、特に好ましくは0.03～0.5重量部である。0.01重量部未満では、UL94 垂直燃焼試験で、厚さ0.8mmにおいてV-0の難燃性を達成することができない。3重量部を超えると、UL94 垂直燃焼試験で、厚さ0.8mmにおいてV-0の難燃性を達成することができるが、ポリテトラフルオロエチレン自身の分散性が悪いために、機械的強度、例えば曲げ強度、アイゾット衝撃強度及びヒンジ回数が低下する恐れがある。

【0023】上記成分の他に、本発明の目的を損わない範囲で、必要に応じて従来公知の添加剤、その他配合物を添加又は配合することができる。酸化防止剤として

は、リン系化合物、イオウ系化合物などが挙げられる。耐候剤としては、ベンゾフェノン系化合物、サリチレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物などが挙げられる。帯電防止剤としては、アニオン系化合物、カチオン系化合物、ノニオン系化合物、両性系化合物などが挙げられる。滑剤としては、脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、炭化水素系などが挙げられる。核剤としては、金属塩系化合物、ソルビトール系化合物などが挙げられる。充填剤としては、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、マイカ、ワラストナイトなどが挙げられる。その他の添加剤として、金属不活性化剤、着色剤、ブルーミング防止剤、表面処理剤などが挙げられる。

【0024】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を任意の方法で熔融混練することによって製造することができる。その一例を挙げれば、ヘンシェルミキサーに代表される高速攪拌機、単軸又は二軸の連続混練機、バンバリーミキサー、ロールミキサーなどを単独で又は組み合わせ用いる方法がある。このようにして得られた樹脂組成物の成形法には、特に制限はなく、射出成形、押出成形、等の方法があるが、射出成形が特に好適である。得られた成形品は、現在使用されているポリオレフィンの分野における用途に適用することができ、特に、家電製品、OA製品、自動車分野等の難燃性を必要とする外装材料(ハウジング等)、内部部品(コネクタ、基盤ホルダー、偏向ヨーク等)、電線の被覆材、及び耐酸性の要求される部品などの用途に好適である。また、ヒンジ部を有する成形品として、例えば、ヒューズボックス等のように本体と蓋がヒンジで繋がっている箱状成形品が挙げられる。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、下記の実施例及び比較例に用いる物質は、下記のとおりである。

(1) 成分(A) ポリプロピレン

出光石油化学(株)製 出光ポリプロJ-950HP
(ポリエチレン/プロピレンブロック共重合体)

出光石油化学(株)製 出光ポリプロB-780 (ポリエチレン/プロピレンブロック共重合体)

(2) 成分(B) ポリエチレン

出光石油化学(株)製 210JZ (高密度ポリエチレン)

(3) 成分(B) オレフィン系合成ゴム

ジェイエスアール(株)製 EP-02P (エチレンプロピレンゴム)

(4) 成分(C) ポリリン酸アンモニウム

チッソ(株)製 テラージュC70

(5) 成分(D)

①成分(D1) アミン塩

日産化学社製 MC610 (メラミンシアヌレート)
三和ケミカル社製 MPP-B (縮合リン酸メラミン)

②成分(D2)

化合物A: 後述する製造例1に記載の化合物

化合物A-1: 後述する製造例2に記載の化合物

(6)成分(E) 金属化合物

協和化学社製 ミクロマグ3-150 (酸化マグネシウム)

協和化学社製 DHT-4A (ハイドロタルサイト)

(7)成分(F) イソシアヌレート

四国化成工業(株)製 ICA (イソシアヌール酸)

(8)成分(G) ポリテトラフルオロエチレン

三菱レイヨン(株)製 メタブレンA-3000 (アクリル酸変性ポリテトラフルオロエチレン、約20%のポリテトラフルオロエチレンを含有)

(9)化合物B: ポリ-2-ビペラジニレン-4-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン (特開平7-196842号公報に記載の方法に従って合成した。)

(10)化合物C: シアヌル酸クロリドとエチレンジアミンの反応生成物 (特開平7-196842号記載の方法に従って合成した。)

(11)クラリアントジャパン(株)製 AP-750 [特開平6-172663号公報に記載のトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートとテレフタル酸との反応体/ポリリン酸アンモニウムからなる組成物]

【0026】製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下漏斗及び加熱槽を備えたフラスコに、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(四国化成工業(株)製, THEIC) 233.3g (0.893モル) 及びジクロロエタン(和光純薬(株)製, 試薬1級) 600g、オクタデシルイソシアネート(東京化成工業(株)製, 試薬) 4.8g (0.016モル) を仕込み、内温約80℃に加熱攪拌しながら、2, 4異性体と2, 6異性体が80:20の比で混合されているトリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)製, コロネートT-80) 217.7g

(1.25モル) を1時間かけて滴下で加え、さらに内温80~90℃に保持した。反応の進行とともに、反応物は粘調な固体状態を呈したので、さらにジクロロエタン400gを分割で投入し、3時間このまま加熱攪拌を続けた。次いで系を冷却したのち、系に不溶の反応物を分離して、白色粉末状の粗目的物を得た。上記反応で得られた粗目的物をメタノール100mlで洗浄し、得られた白色粉末状固体を減圧乾燥した。FT-IR (フーリエ変換-赤外線吸収スペクトル) の結果から、この化合物は[収量429.8g (94.3%)] トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと、トリレンジイソシアネート及びオクタデシルイソシアネートの反応体であることが確認された。FT-IRチャートを図1に示

す。

製造例2

製造例1のオクタデシルイソシアネートを加えないことと、メタノール洗浄を行わない以外は同様の操作を行い、系に不溶の白色粉末状固体を分離減圧乾燥した。FT-IRの結果から、この化合物[収量431g (94.5%)] は、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートとトリレンジイソシアネートの反応体であることが確認された。

10 【0027】実施例1~12及び比較例1~8

(1) 予備混合

成分(A)~(G)及びその他を配合(配合組成を第1~4表に示す)し、これらの合計量100重量部に対して、0.2重量部のステアリン酸カルシウム(大日本インキ化学工業社製)、0.2重量部のトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(旭電化社製MARK2112)、0.1重量部のペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製IRGANOX1010)]を配合し、ヘンシェルミキサー又はタンブラーで予備混合した。

【0028】(2) 熔融混練

得られた予備混合物を、二軸混練機(池貝鉄鋼(株)製の商品名PCM45)を用い、混練温度が200~230℃、スクリュウ回転数が150rpm、メッシュが60と40の組み合わせ、ペントが2箇所(常圧1箇所、減圧1箇所)、吐出量が40kg/hの条件で混練して組成物を製造し、ストランドカットを用いてペレット化した。

(3) 射出成形

こうして得られたペレットを、日精樹脂工業社製の射出成形機(商品名FE-120、PS-40、FS-160S)を用いてシリンダー温度190~210℃、金型温度50℃で射出成形して試験片を作製し、その特性を下記の評価方法で評価し、その結果を第1表~第4表に示す。

【0029】①難燃性(UL94垂直燃焼試験)

試験機: Atlas社製、HVULプラスチックUL燃焼テストチャンバー

40 試験法: 厚み1.6mm、1.2mm及び0.8mmの試験片について、UL94に従って垂直燃焼試験を行った。

②耐酸性

縦100mm、横100mm、厚さ3.2mmの平板を、射出成形機FE-120で成形し、試験片とした。この平板を80℃で24時間オープンで乾燥させ、乾燥後の重量(A)を測定する。次に、乾燥した平板を、30重量%の硫酸水溶液に完全に浸し、70℃で7日間処理する。酸処理した平板を、水で平板表面に付着した硫酸を洗い流し、続いて、アセトンで表面を完全にリンスする。洗浄した平板を、室温で風乾し、表面のアセトンが

蒸発したことを確認した後、重量（B）を測定し、下記式

$$\text{重量変化率 (\%)} = [(B-A) / A] \times 100$$

により重量変化率を求めた。また、耐酸性試験前後での平板の表面外観の変化を観察した。

③難燃剤の分散性評価

ペレットを、ホットプレスして、縦200mm、横200mm、厚さ0.01mmのフィルムを作製し、目視で確認可能な大きさの白色凝集物の個数により分散性を評価した。

凝集物の個数：0～9個 ○、10個以上 ×

【0030】④機械的強度（曲げ強度）

射出成形機FE-120で成形した試験片を使用し、ASTM D790に準拠して測定した。

⑤アイゾット衝撃強度

*射出成形機FE-120で成形した試験片を使用し、ASTM D790に準拠して測定した。

⑥ヒンジ特性評価

試験機：東洋精機製作所社製 MIT 耐揉、疲労試験器 D型

試験法：縦100mm×横12.7mm×厚み2mm、ランド長3mm、ヒンジ部厚み0.4mmの試験片6枚について、荷重1kg、折り曲げ角度135°、折り曲げ速度175cpmの条件で折り曲げ回数を測定し、平均回数を算出した。

10

⑦分散性不良部分の分析

試験機としてBIO-RAD（株）製 FTS-165を用い、FT-IR分析を行った。

【0031】

* 【表1】

第1表-1

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|-------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|
| 成分(A) | J-950HP (重量%) | 33.2 | 33 | 30.5 | 27.5 |
| | B-780 (重量%) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 成分(B) | 210JZ (重量%) | 10 | 10 | 20 | |
| | EP-02P (重量%) | 5 | 5 | | 15 |
| 成分(C) | テラージュ C70 (重量%) | 22 | 22 | 20 | 25 |
| 成分(D1) | MC-610 (重量%) | | | 3 | |
| | MPP-B (重量%) | 4 | 4 | | |
| 成分(D2) | 化合物A (重量%) | 4 | | 3 | 9 |
| | 化合物A-1 (重量%) | | 4 | | |
| 成分(E) | ミクロマグ3-150 (重量%) | 1 | 1 | | 0.5 |
| | DHT-4A (重量%) | | | 3 | |
| 成分(F) | イソシアヌル酸 (重量%) | 0.8 | 1 | 0.5 | 3 |
| 成分(G) | メタブレンA-3000(重量部) | | | | |
| 難燃性 | UL94垂直燃焼試験 1.6mm | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 1.2mm | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 0.8mm | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 |
| 耐酸性 | 重量変化(%) | +0.8 | +0.7 | +0.7 | +0.9 |
| | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 分散性 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 曲げ強度 (MPa) | | 45 | 43 | 45 | 41 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m2) | | 5.0 | 4.8 | 4.8 | 5.6 |
| ヒンジ回数 | | 20,000 | 18,000 | 30,000 | 35,000 |

【0032】

【表2】

第1表-2

| | | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 |
|--------------------------------|------------------|--------|------------|--------------|
| 成分(A) | J-950HP (重量%) | 38.8 | 33.2 | 33.2 |
| | B-780 (重量%) | 20 | 20 | 20 |
| 成分(B) | 210JZ (重量%) | 10 | 10 | 10 |
| | EP-02P (重量%) | | 5 | 5 |
| 成分(C) | テラージュ C70 (重量%) | 22 | 22 | 22 |
| 成分(D1) | MC-610 (重量%) | | | |
| | MPP-B (重量%) | 6 | 4 | 4 |
| 成分(D2) | 化合物A (重量%) | 2 | 4 | 4 |
| | 化合物A-1 (重量%) | | | |
| 成分(E) | ミクロマグ3-150 (重量%) | 1 | 1 | 1 |
| | DHT-4A (重量%) | | | |
| 成分(F) | イソシアヌル酸 (重量%) | 0.2 | 0.8 | 0.8 |
| 成分(G) | メタブレンA-3000(重量部) | | 2 (0.4) | 0.5 (0.1) |
| 難燃性 | UL94垂直燃焼試験 1.6mm | V-0 | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 1.2mm | V-0 | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 0.8mm | V-2 | V-0 | V-0 |
| 耐酸性 | 重量変化(%) | +0.5 | +0.7 | +0.5 |
| | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 分散性 | | ○ | ○ | ○ |
| 曲げ強度 (MPa) | | 43 | 42 | 44 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | | 5.5 | 4.8 | 5.0 |
| ヒンジ回数 | | 20,000 | 25,000 | 23,000 |

括弧内は、ポリテトラフルオロエチレンの成分量(重量部)

【0033】

【表3】

第2表-1

| | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|--------------------------------|------------------|-------|--------|--------|
| 成分(A) | J-950HP (重量%) | 48 | 45 | 38.8 |
| | B-780 (重量%) | 20 | 20 | 20 |
| 成分(B) | 210JZ (重量%) | | 10 | 10 |
| | EP-02P (重量%) | | 5 | 5 |
| 成分(C) | テラージュ C70 (重量%) | 22 | 10 | 22 |
| 成分(D1) | MC-610 (重量%) | | 4 | |
| | MPP-B (重量%) | 4 | | 1.5 |
| 成分(D2) | 化合物A (重量%) | 4 | 4 | 1.5 |
| 成分(E) | ミクロマグ3-150 (重量%) | 1 | | 1 |
| | DHT-4A (重量%) | | 1 | |
| 成分(F) | イソシアヌル酸 (重量%) | 1 | 1 | 0.2 |
| 成分(G) | メタブレンA-3000(重量部) | | | |
| 難燃性 | UL94垂直燃焼試験 1.6mm | V-0 | V-2 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 1.2mm | V-2 | 該当せず | V-2 |
| | UL94垂直燃焼試験 0.8mm | 該当せず | 該当せず | 該当せず |
| 耐酸性 | 重量変化(%) | +0.8 | +0.9 | +0.7 |
| | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 分散性 | | × | ○ | ○ |
| 曲げ強度 (MPa) | | 23 | 38 | 38 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | | 2.0 | 4.5 | 4.8 |
| ヒンジ回数 | | 10 | 20,000 | 25,000 |

【0034】

【表4】

第2表-2

| | | 比較例 4 | 比較例 5 |
|--------------------------------|------------------|--------|--------|
| 成分(A) | J-950HP (重量%) | 33.8 | 34 |
| | B-780 (重量%) | 20 | 20 |
| 成分(B) | 210JZ (重量%) | 10 | 10 |
| | EP-02P (重量%) | 5 | 5 |
| 成分(C) | テラージュ C70 (重量%) | 22 | 22 |
| 成分(D1) | MC-610 (重量%) | | |
| | MPP-B (重量%) | 8 | 4 |
| 成分(D2) | 化合物A (重量%) | | 4 |
| 成分(E) | ミクロマグ3-150 (重量%) | 1 | |
| | DHT-4A (重量%) | | |
| 成分(F) | イソシアヌル酸 (重量%) | 0.2 | 1 |
| 成分(G) | メタブレンA-3000(重量部) | | |
| 難燃性 | UL94垂直燃焼試験 1.6mm | V-2 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 1.2mm | V-2 | V-2 |
| | UL94垂直燃焼試験 0.8mm | 該当せず | 該当せず |
| 耐酸性 | 重量変化(%) | +1 | +0.7 |
| | 外観 | 変化なし | 変化なし |
| 分散性 | | ○ | ○ |
| 曲げ強度 (MPa) | | 37 | 39 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | | 4 | 4.8 |
| ヒンジ回数 | | 10,000 | 25,000 |

括弧内は、ポリテトラフルオロエチレンの成分量(重量部)

【0035】

【表5】

第3表

| | | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 |
|--------------------------------|------------------|--------|--------|-------|
| 成分(A) | J-950HP (重量%) | 37.5 | 37 | 55 |
| | B-780 (重量%) | 20 | 20 | 20 |
| 成分(B) | 210JZ (重量%) | 10 | 10 | |
| | EP-02P (重量%) | 10 | 10 | |
| 成分(C) | テラージュ C70 (重量%) | 17 | 17 | |
| 成分(D1) | MC-610 (重量%) | | | |
| | MPP-B (重量%) | | | |
| 成分(D2) | 化合物A (重量%) | | | |
| 成分(E) | ミクロマグ3-150 (重量%) | 0.5 | 1 | |
| | DHT-4A (重量%) | | | |
| その他 | 化合物B (重量%) | 5 | | |
| | 化合物C (重量%) | | 5 | |
| | AP750 (重量%) | | | 25 |
| 難燃性 | UL94垂直燃焼試験 1.6mm | V-0 | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 1.2mm | V-0 | V-0 | V-2 |
| | UL94垂直燃焼試験 0.8mm | V-2 | V-2 | 該当せず |
| 耐酸性 | 重量変化(%) | -17 | -5 | +1.1 |
| | 外観 | 茶色に変色 | 茶色に変色 | 変化なし |
| 分散性 | | ○ | ○ | x |
| 曲げ強度 (MPa) | | 41 | 40 | 23 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | | 5.5 | 5.3 | 2.5 |
| ヒンジ回数 | | 30,000 | 20,000 | 10 |

【0036】

【表6】

第4表-1

| | | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 |
|--------------------------------|------------------|--------------|--------|--------|
| 成分(A) | J-950HP (重量%) | 33 | 33 | 33.7 |
| | B-780 (重量%) | 20 | 20 | 20 |
| 成分(B) | 210JZ (重量%) | 10 | 10 | 10 |
| | EP-02P (重量%) | 5 | 5 | 5 |
| 成分(C) | テラージュ C70 (重量%) | 22 | 22 | 22 |
| 成分(D1) | MC-610 (重量%) | | 2 | |
| | MPP-B (重量%) | 4 | | 6 |
| 成分(D2) | 化合物A (重量%) | 4 | 6 | 2 |
| 成分(E) | ミクロマグ3-150 (重量%) | 1 | | 1 |
| | DHT-4A (重量%) | | 1 | |
| 成分(F) | イソシアヌル酸 (重量%) | 1 | 1 | 0.3 |
| 成分(G) | メタブレンA-3000(重量部) | 0.5 (0.1) | | |
| 成形品の YI(黄色度) | | 12 | 15 | 8 |
| 難燃性 | UL94垂直燃焼試験 1.6mm | V-0 | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 1.2mm | V-0 | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 0.8mm | V-0 | V-2 | V-2 |
| 耐酸性 | 重量変化(%) | +0.7 | +0.8 | +0.7 |
| | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 分散性 | | ○ | ○ | ○ |
| 曲げ強度 (MPa) | | 43 | 42 | 43 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | | 4.7 | 4.5 | 4.8 |
| ヒンジ回数 | | 20,000 | 20,000 | 25,000 |

括弧内は、ポリテトラフルオロエチレンの成分量(重量部)

【0037】

【表7】

第4表-2

| | | 実施例 11 | 実施例 12 |
|--------------------------------|------------------|--------|--------|
| 成分(A) | J-950HP (重量%) | 33 | 33 |
| | B-780 (重量%) | 20 | 20 |
| 成分(B) | 210JZ (重量%) | 10 | 10 |
| | EP-02P (重量%) | 5 | 5 |
| 成分(C) | テラージュ C70 (重量%) | 22 | 22 |
| 成分(D1) | MC-610 (重量%) | | |
| | MPP-B (重量%) | | 1 |
| 成分(D2) | 化合物A (重量%) | 8 | 7 |
| 成分(E) | ミクロマグ3-150 (重量%) | 1 | 1 |
| | DHT-4A (重量%) | | |
| 成分(F) | イソシアヌル酸 (重量%) | 1 | 1 |
| 成分(G) | メタブレンA-3000(重量部) | | |
| 成形品の YI(黄色度) | | 25 | 23 |
| 難燃性 | UL94垂直燃焼試験 1.6mm | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 1.2mm | V-0 | V-0 |
| | UL94垂直燃焼試験 0.8mm | V-2 | V-2 |
| 耐酸性 | 重量変化(%) | +0.7 | +0.7 |
| | 外観 | 変化なし | 変化なし |
| 分散性 | | ○ | ○ |
| 曲げ強度 (MPa) | | 40 | 41 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | | 4.3 | 4.4 |
| ヒンジ回数 | | 20,000 | 20,000 |

【0038】第1表から明らかなように、成分(A)、
 (B)、(C)、(D)、(E)及び(F)からなる本 50 (G)メタブレンA-3000を加えた本発明の組成物

(実施例 6, 7) は、厚さ 1.2 ~ 0.8 mm において V-O の難燃性能を有し、耐酸性良好で、しかも曲げ強度、アイゾット衝撃強度及びヒンジ特性が良好な成形品を与えるものである。第 2 表から明らかなように、本発明の組成物から成分 (B) を除いた比較例 1 の組成物は、厚さ 1.2 mm において V-O の難燃性を達成することができず、難燃剤 [(D2) 成分] の分散性が悪く、曲げ強度、アイゾット衝撃強度及びヒンジ回数が低下した。なお、分散不良の部分を取り出し、FT-IR を測定した結果、成分 (D2) の化合物 A であることが判明した。この FT-IR チャートを図 2 に示す。本発明の組成物の成分 (C) が下限より少ない比較例 2 の組成物は、厚さ 1.6 mm における V-O をも達成することができなかった。

【0039】本発明の組成物の成分 (D1) + (D2) の配合量が下限より少ない比較例 3 の組成物は、厚さ 1.2 mm において V-O を達成することができなかった。本発明の組成物から成分 (D2) を除いた比較例 4 の組成物は、厚さ 1.6 mm における V-O をも達成することができなかった。本発明の組成物から成分 (E) を除いた比較例 5 の組成物は、厚さ 1.2 mm において V-O を達成することができなかった。

【0040】第 3 表に示す比較例 6 は、特開平 8-183876 号の実施例 1 の追試である。この組成物は、本発明の組成物の成分 (D1) + (D2) を化合物 B に替えた組成物であり、厚さ 1.2 mm において V-O を達成することができたが、耐酸性が非常に悪く、重量減少が大きく、著しく変色していた。比較例 7 は、特開平 8-183876 号の実施例 4 の追試である。この組成物は、本発明の組成物の成分 (D1) + (D2) を化合物

C に替えた組成物であり、厚さ 1.2 mm において V-O を達成することができたが、耐酸性が非常に悪く、重量減少が大きく、著しく変色していた。比較例 8 は、特開平 6-172663 号に記載の組成物の追試である。この組成物は、本発明の組成物の成分 (D1) + (D2) を、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートとテレフタル酸の反応体に替えた組成物であり、耐酸性が良好で、重量減少が少なく、外観変化もなかったが、厚さ 1.2 mm において V-O を達成することができず、しかも難燃剤の分散性が悪く、曲げ強度、アイゾット衝撃強度及びヒンジ回数が低下した。

【0041】第 4 表から明らかなように、実施例 11 及び 12 は、(D1) : (D2) = 0 : 100 ~ 19 : 81 (重量比) であるため、成形品の YI (黄色度) が 20 以上であり、製造時及び加工時の熱変色性が著しいが、成分 (D1) : (D2) = 20 : 80 ~ 80 : 20 (重量比) であることを満たす実施例 8 ~ 10 の組成物は、成形品の YI (黄色度) が小さく、製造時及び加工時の熱変色性が少ないことがわかる。

【0042】

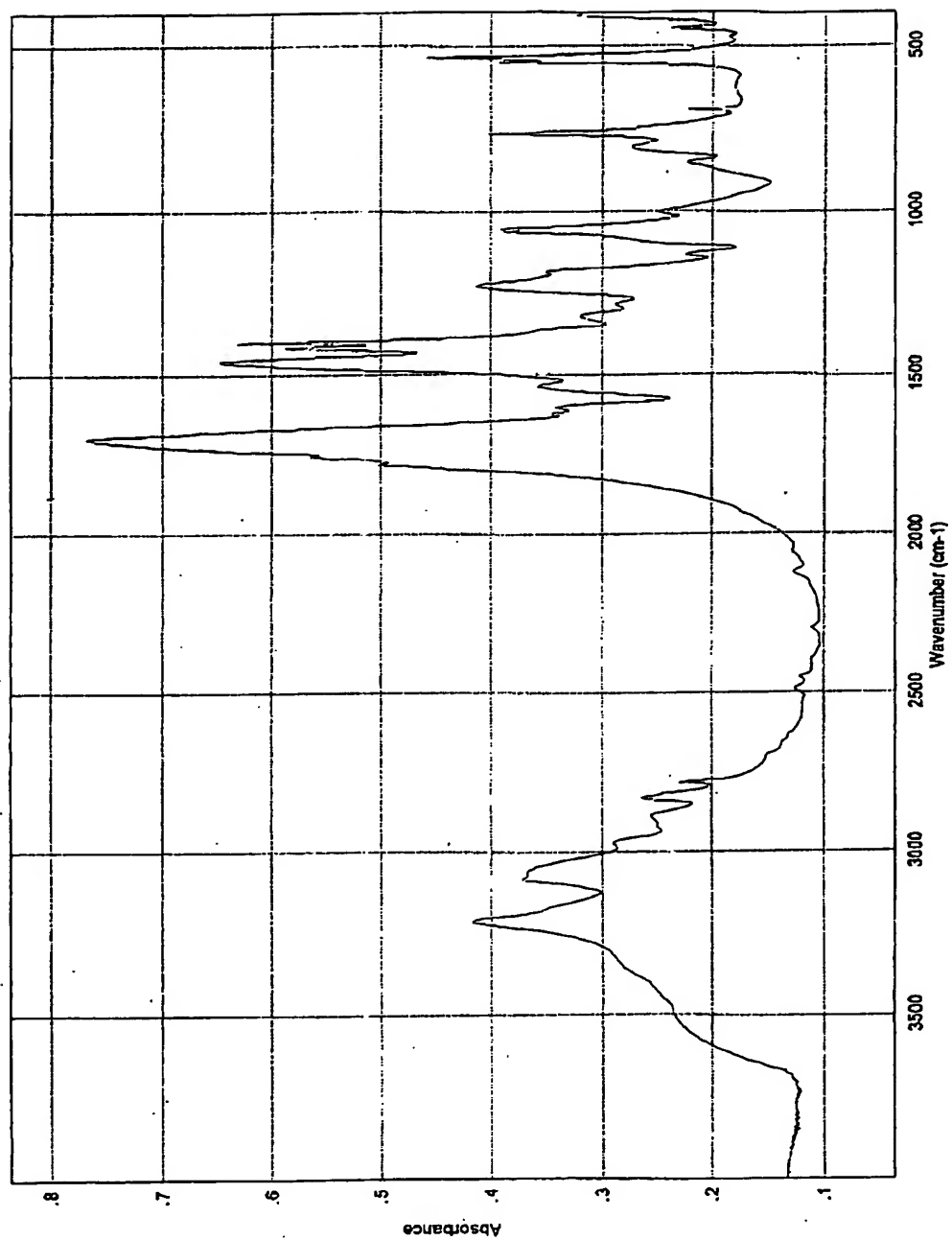
【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性、耐酸性及び難燃剤の分散性に優れるものであり、この組成物を成形してなる成形品は、曲げ強度、アイゾット衝撃強度及びヒンジ特性等の機械的特性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

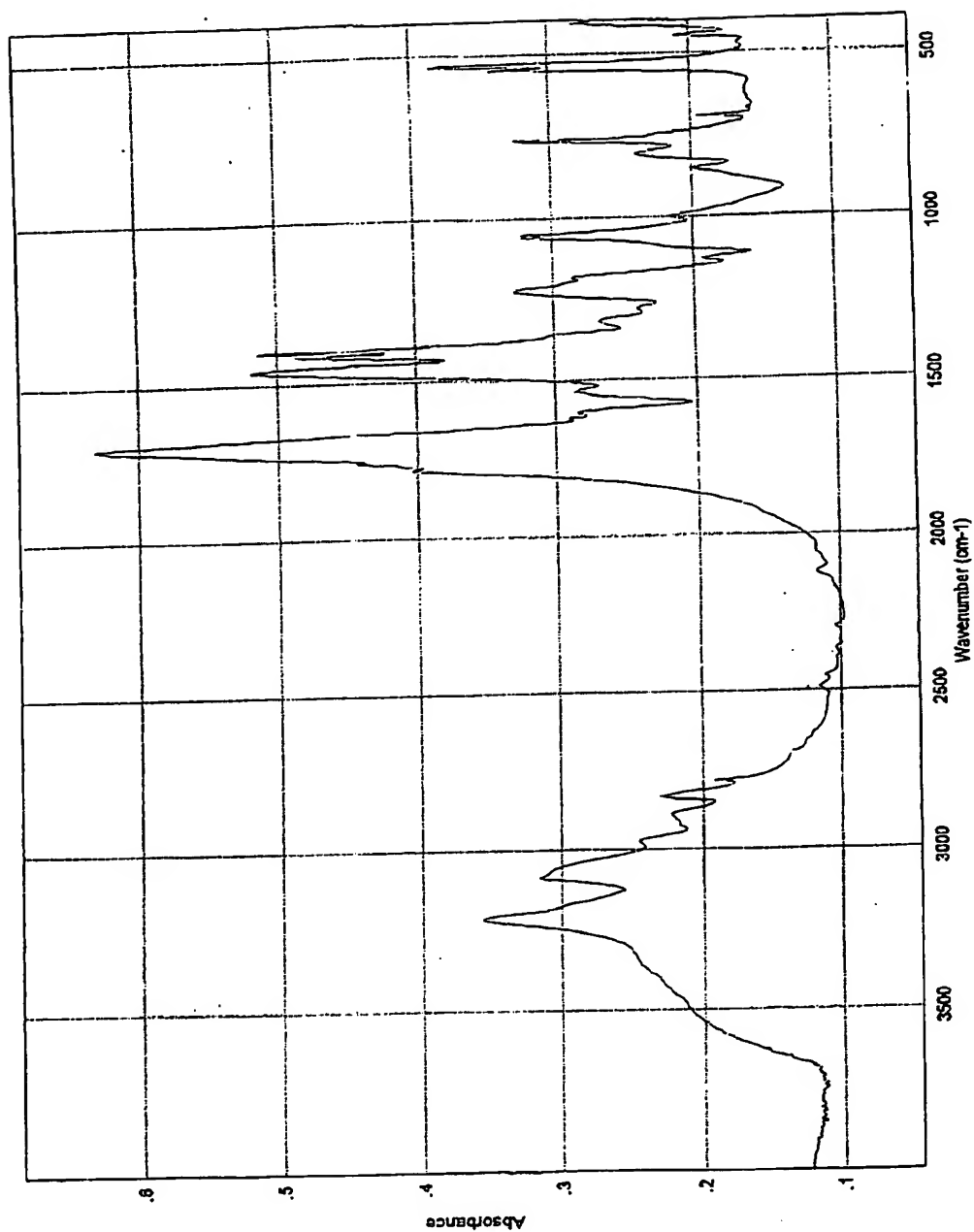
【図 1】製造例 1 で得られた反応体の FT-IR チャートである。

【図 2】比較例 1 における FT-IR チャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマート (参考)

C 0 8 K 3/26
3/32
5/3492
C 0 8 L 23/04
27/18

C 0 8 K 3/26
3/32
5/3492
C 0 8 L 23/04
27/18

75/04
// B 2 9 K 23:00
B 2 9 L 31:00

75/04
B 2 9 K 23:00
B 2 9 L 31:00

F ターム(参考) 4F071 AA15 AA16 AA20 AA27 AA53
AB11 AB18 AB25 AC12 AC15
AE07 AE17 AH12 AH17 AH19
BA01 BB05 BB06 BC04 BC17
4F206 AA04 AA11 AB05 AG30 JA07
JQ81
4J002 BB03X BB05X BB12W BB15X
BD154 CK023 DE048 DE068
DE078 DE108 DE118 DE138
DE148 DH056 DJ008 DJ048
DK008 EU197 EU199 EV148
EV338 EZ008 FD010 FD030
FD070 FD100 FD133 FD136
FD137 FD138 FD139 FD170
FD200 FD209